

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126615

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 05-273883

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1993

(72)Inventor : SUZUKI MUTSUMI

FUKUYAMA MASAO

MURAKAMI MUTSUAKI

NANBU TARO

TOMIYAMA HIROMITSU

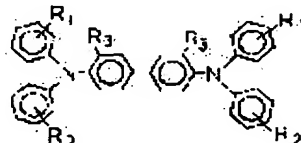
OSHINO MASAHIKO

(54) ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

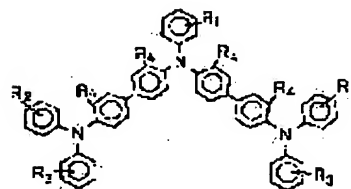
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electroluminescence device capable of forming a thin film and excellent in luminescence stability and shelf life by using a specified tetraphenylbenzidine compound.

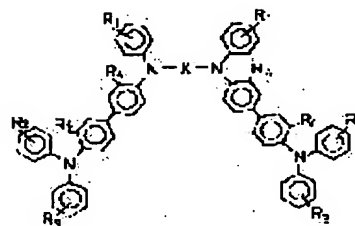
CONSTITUTION: This electroluminescence device is obtained by using a tetraphenylbenzidine compound of formula I (R1 and R3 are each H, a lower alkyl, a lower alkoxy, phenyl, etc.; R2 is H, methyl, methoxy, etc.), further preferably a triphenylamine trimer of formula II (R1 to R3 are each H, a lower alkyl, etc.; R4 is H, methyl, methoxy or chlorine) or benzidine dimer of formula III (X is p-phenylene, 1,4-diphenylmethane, etc.) as a material for a hole transfer layer.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.10.1999
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.12.2000
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3194657
 [Date of registration] 01.06.2001
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-001126
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.01.2001
 [Date of extinction of right]

BEFORE REPLY COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3194657号
(P3194657)

(45) 発行日 平成13年 7 月30日 (2001. 7. 30)

(24) 登録日 平成13年 6 月 1 日 (2001. 6. 1)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D

C 0 9 K 11/06

6 9 0

C 0 9 K 11/06

6 9 0

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

A

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-273883

(22) 出願日 平成 5 年11月 1 日 (1993. 11. 1)

(65) 公開番号 特開平7-126615

(43) 公開日 平成 7 年 5 月16日 (1995. 5. 16)

審査請求日 平成11年10月19日 (1999. 10. 19)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(73) 特許権者 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地 2

(72) 発明者 鈴木 睦 美

神奈川県川崎市多摩区東三田 3 丁目10番

1 号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 福 山 正 雄

神奈川県川崎市多摩区東三田 3 丁目10番

1 号 松下技研株式会社内

(74) 代理人 100082692

弁理士 蔵合 正博

審査官 今関 雅子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

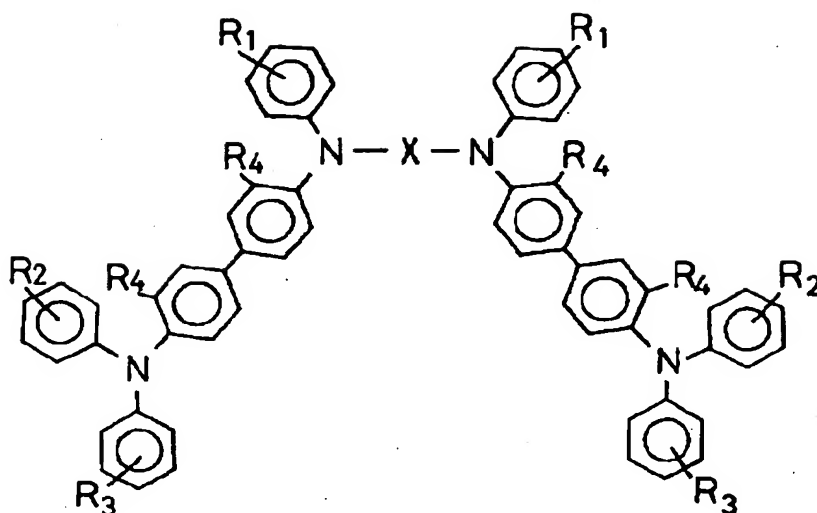
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式で記述されるベンジジン 2 量

2
体を用いたことを特徴とする電界発光素子。

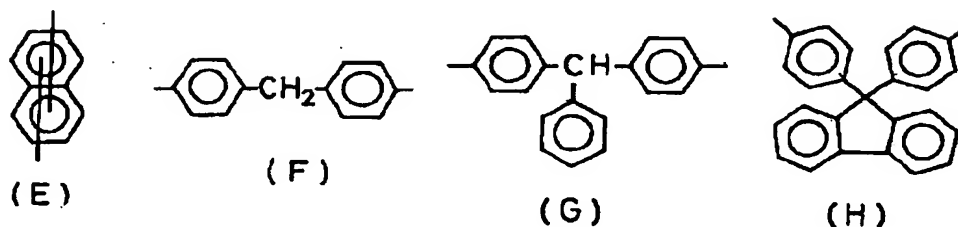
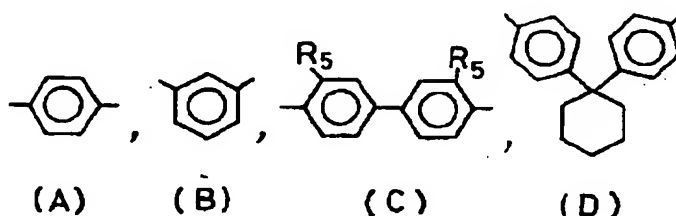
【化 1】

(2)



ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基、 R_4 は水素原子、メチル基、メトキシ基、またはクロル原子を表す。またXは以* 20

* 下の構造を有する置換基を表す。
【化2】



このうち R_5 は水素原子、メチル基、メトキシ基、またはクロル原子を表す。

【請求項2】 請求項1に記載の一般式で記述されるベンジジン2量体を用いたことを特徴とする熱安定性電界発光素子。

【請求項3】 電極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層および電極を有し、少なくとも正孔輸送層に、蒸着法により成長させて得た膜を備えていることを特徴とする請求項1または2記載の電界発光素子。

【請求項4】 電子輸送層が発光層を兼ねていることを特徴とする請求項3記載の電界発光素子。

【請求項5】 正孔輸送層が発光層を兼ねていることを特徴とする請求項3記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層を有し、各種の表示装置として広範囲に利用される発光素子であって、低い印加電圧、高輝度、かつ安定性にも優れた有機電界発光素子(EL素子)に関する。

【0002】

【従来の技術】 EL素子は自己発光のために液晶素子に

(3)

5

くらべて明るく、鮮明な表示が可能であるため、古くから多くの研究者によって研究されてきた。現在実用レベルに達した発光素子としては、無機蛍光体であるZnSを用いた素子がある。しかし、このような無機のEL素子は、発光のための印加電圧として200V以上が必要であるため、広く使用されるには至っていない。

【0003】これに対して有機材料を用いた発光素子は、従来実用的なレベルからは遠いものであったが、1987年にコダック社のC. W. Tangらによって開発された積層構造素子によりその特性が飛躍的に進歩した。彼らは蒸着膜の構造が安定で電子を輸送することのできる蛍光体と、正孔を輸送することのできる有機物を積層し、両方のキャリアを蛍光体中に注入して発光させることに成功した。これによって有機電界発光素子の発光効率が向上し、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の発光が得られるようになった。その後多くの研究者によってその特性向上のための研究が行われ、現在では短時間の発光では10000cd/m²以上の発光特性が得られている。

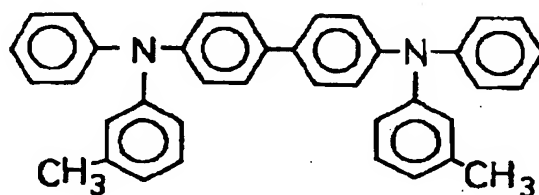
【0004】このような有機発光素子の基本的な発光特性はすでに十分実用範囲にあり、現在その実用化を妨げている最も大きな原因は、第1にその駆動時の発光安定性の不足であり、第2に保存安定性の不足である。ここで言う駆動時の発光安定性の不足とは、素子電流を印加して駆動した時に発光輝度が低下し、ダークスポットと*

6

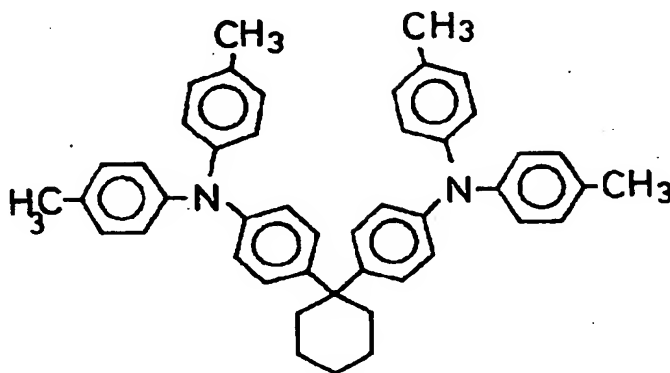
*と呼ばれる発光しない領域が発生したり、素子の短絡により破壊が起こる現象を言い、保存安定性の不足とは、製作した素子を保存しているだけでも発光特性が低下する現象を言う。

【0005】本発明者らはこのようなEL素子の発光の安定性、保存安定性に関する問題点を解決するためその劣化の機構を検討した。その結果、特性劣化の大きな原因の一つがその正孔輸送層にあることが分かった。即ち、正孔輸送層として一般に利用される(化3：略称TPD)、(化4：略称TPAC)のような正孔輸送材料は、(1)湿度、温度、電流により結晶化して薄膜形状が様でなくなる。(2)正孔輸送層が通電により分解する、などの変化を起こし、それによって発光性が著しく劣化することが分かった。

【化3】



【化4】



【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような知見に基づき、発光安定性、保存安定性に優れた正孔輸送層を有する有機EL素子を提供することにある。このような正孔輸送材料の具備しなければならない条件としては、(1)優れた正孔輸送能力を持つこと、(2)熱的に安定で、ガラス状態が安定であること、(3)薄膜を形成できること、(4)電気的、化学的に安定であること、等を挙げることができる。

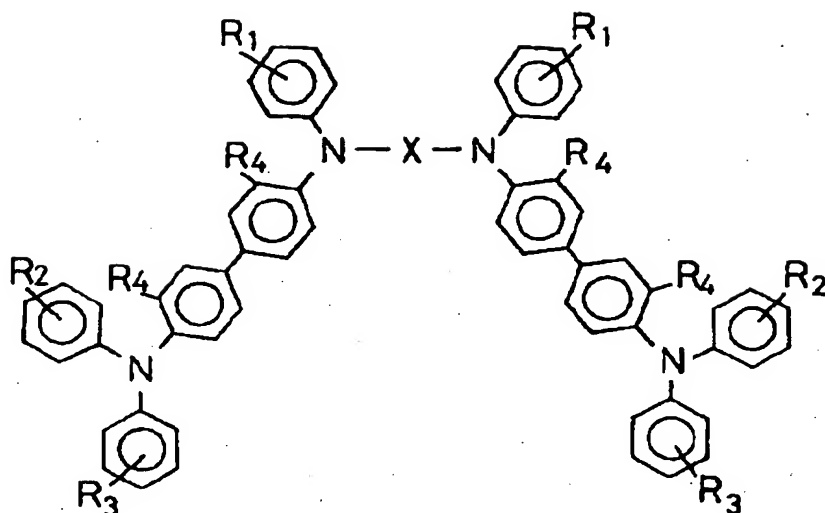
【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは、ITO電極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層およびマグネシウム/銀電極からなるEL素子を試作し、新たに合成した数多くの正孔輸送材料の評価を行なった。発光層としては主に電子輸送層を兼ねるアルキキノリン3量体を用いた。上記正孔輸送層の材料として、(化5)で記述されるベンジジン2量体のうちのいずれかを使用した。

【0008】

【化5】

(4)

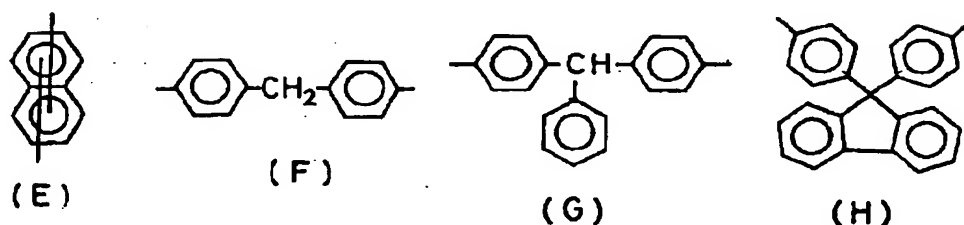
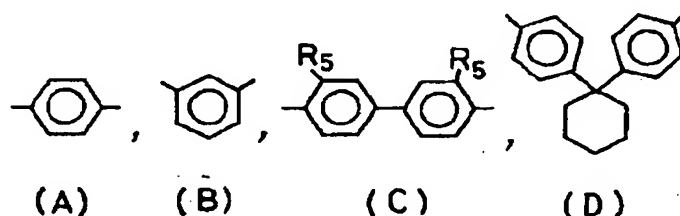


【0009】ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基、 R_4 は水素原子、メチル基、メトキシ基、またはクロル原子を表す。
また（化5）において、Xは（化6）で記述される以下* 20

* の構造を有する置換基を表す。

【0010】

【化6】



このうち R_5 は水素原子、メチル基、メトキシ基、またはクロル原子を表す。

【0011】

【作用】本発明は、上記のような正孔輸送材料を使用した結果、それらが優れた正孔輸送能力を有しているばかりでなく、良好な薄膜を形成し、さらに熱的にも安定であることが分かった。この結果、優れた発光安定性、保存安定性を有するEL素子の実現できることが明らかになり、表示素子として広範囲に利用することができた。

【0012】

【実施例1】本発明の正孔輸送材料の一つであるベンジ

ジン2量体は、新規な化合物であり、これは、相当するトリフェニルベンジジン化合物とジハロゲン化物との縮合反応、または相当するジアミン化合物のN、N'-ジアセチル体と相当する4'-ハロゲン化ビフェニルアセトアニリド化合物との縮合反応による生成物を加水分解した後、相当するハロゲン化アリールと縮合反応することにより合成することができる。これら縮合反応はウルマン反応として知られる方法である。

【0013】これらの化合物の同定は、元素分析、IR測定により行ない、さらに溶媒による再結晶法、真空昇華法により精製し、純度を99.8%以上とした。純度

(5)

9

の確認はTLCスキャナー、TG-DTA、融点測定により行なった。融点、分解点は正孔輸送層の熱安定性の目安となり、ガラス転移点はガラス状態の安定性の目安となる。発明者らは上記3種類の化合物の置換基を種々に変えて材料を合成した。その結果、融点、分解点の大きさが置換基により変化し、いくつかの置換基の場合には、融点、分解点が高い材料を得ることができた。以下に代表的な合成実施例を示す。

【0014】(合成実施例)

アセトアニリド、20.3g (0.15モル)と4, 4'-ジヨードビフェニル、73.1g (0.18モル)、無水炭酸カリウム、22.1g (0.16モル)、銅粉、2.16g (0.034モル)、ニトロベンゼン、35mlを混合し、190~205°Cで10時間反応させた。反応生成物をトルエン200mlで抽出し、不溶分を濾別、除去後、濃縮乾固した。これをカラムクロマトにより精製して(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/酢酸エチル=6/1)、N-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド、40.2g (収率64.8%)を得た。融点は135.0~136.0°Cであった。

【0015】続いてN-(4'-ヨード-4-ビフェニル)アセトアニリド、13.2g (0.032モル)、ジフェニルアミン、6.60g (0.039モル)、無水炭酸カリウム、5.53g (0.040モル)および銅粉、0.45g (0.007モル)、ニトロベンゼン、10mlを混合し、200~212°Cで15時間反応させた。反応生成物をトルエン100mlで抽出し、不溶分を濾別、除去後、濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルアルコール、60mlに溶解し、水1ml、85%水酸化カリウム、2.64g (0.040モル)を加え、130°Cで加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留去後、トルエン250mlで抽出し、水洗、乾燥して濃縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/2)、N, N, N'-トリフェニルベンジジン、10.5g (収率72.2%)を得た。融点は167.5~168.5°Cであった。

【0016】さらにN, N, N'-トリフェニルベンジジン8.66g (0.021モル)、4, 4'-ジヨードビフェニル、4.06g (0.01モル)、無水炭酸カリウム、2.90g (0.021モル)、銅粉、0.32g (0.005モル)、ニトロベンゼン、10mlを混合し、195~210°Cで20時間反応させた。反応生成物をトルエン140mlで抽出し、不溶分を濾別、濃縮後、n-ヘキサン120mlを加えて粗結晶を取り出した。粗結晶はカラムクロマトにより精製し(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/n-ヘキサン=1/2)、N, N'-ビス(4'-ジフェニルアミノ-4

10

-ビフェニル)-N, N'-ジフェニルベンジジン、4.73g (収率:48.5%)を得た。融点は242.5~243.5°Cであった。元素分析、IR測定により生成物の同定を行なった。元素分析値は以下の通りである。炭素:測定値88.75%、理論値:88.67%、水素:測定値5.70%、理論値5.58%、窒素:測定値5.68%、理論値5.75%。

【0017】

【実施例2】次に、これらを実際にEL素子として評価し、その素子の発光特性、発光特性の安定性、保存安定性を検討した。図1は本実施例における有機電界発光素子の一構成例を示す部分断面拡大斜視図である。EL素子は、図1に示すように、ガラス基板1上に透明電極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層3、電子輸送層兼発光層4、Mg/Ag電極5の順に蒸着して作製した。まず、十分に洗浄したガラス基板(ITO電極は製膜済み)、正孔輸送材、電子輸送性発光材として精製したアルミキノリン3量体を蒸着装置にセットした。0.1nm/秒の速度で正孔輸送層を蒸着し、膜厚を変えた試料を作製して最適の発光が得られる厚さを決定した。膜厚は材料によって異なるが、最適膜厚は40~60nmの間の厚さであった。なお膜厚は水晶振動子によってモニターした。アルミキノリン3量体の蒸着は同じく0.1nm/秒の速度で行ない、その膜厚は50nmとした。Mg/Ag電極は0.4nm/秒の速度で行ない、その厚さを100nmとした。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行なった。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行ない、引続き特性測定を行なった。

【0018】得られた素子の発光特性は100mA/cm²の電流を印加した場合の発光輝度で定義した。また、発光の安定性は200cd/m²の発光が得られる電流を連続で印加し、その時の発光輝度の変化を測定した。発光の寿命は輝度が半分の100cd/m²になるまでの時間と定義した。保存安定性は室温、乾燥空气中に一定時間素子を放置後、20mA/cm²の電流を印加し、輝度が初期発光特性の半分になるまでの時間で定義した。

【0019】本発明の正孔輸送材料の評価のために、電子輸送層兼発光層4としてアルミキノリン3量体を用いたが、もちろん本発明では発光層の材料として各種の希土類錯体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレンなどの各種の材料を用いることができる。また、発光層にキナクリドンやクマリンなどのドーパントを添加することにより、さらに高性能のELを作製することができる。さらにまた、電子輸送層、発光層、正孔輸送層の3層からなる電界発光素子とすることもできる。また、本発明の正孔輸送材料と適性な電子輸送材料とを組み合わせることにより、正孔輸送層を発光層として用いることもできる。

(6)

11

【0020】このような検討の結果、正孔輸送材料が130°C以上の融点、300°C以上の分解点を有する場合には優れた発光の安定性、保存安定性が得られることが分かった。したがって、上記化合物の置換基は、本発明の置換基に限らず、上記以上の融点、分解点を持つものであれば使用できる。

【0021】また、本発明による正孔輸送材料は、単独で用いることもできるが、2種類以上を共蒸着などで製膜して混合状態で用いることができる。さらに、本発明の正孔輸送材料を従来の正孔輸送材料であるTPACやTPDとの共蒸着によって使用することができる。2種類以上を同時蒸着して用いることにより、その結晶化を起し難くする効果をしばしば呈する。

【0022】(素子実施例1)

十分に洗浄したITO電極、正孔輸送材としてベンジジン2量体化合物(21) ($R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = H, X = (A)$)、(22) ($R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = H, X = (B)$)、(23)

($R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = H, R_5 = H, X = (C)$)、(24) ($R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = CH_3, R_5 = CH_3, X = (C)$)、

(25) ($R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = H, X = (D)$)、(26) ($R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = CH_3, X = (D)$)、(27) ($R_1 = H, R_2 = m-OCH_3, R_3 = m-OCH_3, R_4 = OCH_3, X = (E: 結合位置は1, 4-である)$)、

(28) ($R_1 = H, R_2 = p-tBu, R_3 = H, R_4 = Cl, X = (F)$)、(29) ($R_1 = p-OC_2H_5, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = H, X = (G)$)

(30) ($R_1 = H, R_2 = p-nPr, R_3 = p-nPr, R_4 = H, X = (H)$)のうちのいずれか一種類、電子輸送性発光材として精製したアルミキノリン3量体を蒸着装置にセットした。0.1nm/秒の速度でベンジジン2量体化合物(21)~(30)を50nmの厚さで蒸着した。なお膜厚は水晶振動子によってモニターした。アルミキノリン3量体の蒸着は同じく0.1nm/秒の速度で行ない、その膜厚は50nmとした。Mg/Ag電極は0.4nm/秒の速度で行ない、その厚さを100nmとした。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続してEL素子の作製を行なった。EL素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行ない、引抜き特性測定を行なった。その結果を図2に示す。例えばベンジジン2量体化合物(21)についてみれば、発光特性は3400cd/m²、発光の寿命は760Hr、保存安定性は3900Hrであった。他のベンジジン2量体化合物(22)~(30)についても図2に示す通りである。

12

【0023】比較のために正孔輸送材として(化3:略称TPD)、(化4:略称TPAC)を用いて同じ条件でEL素子を作製し、その特性を調べた。TPDでの発光特性、発光の寿命性、保存安定性はそれぞれ、2200cd/m²、220Hr、460Hrであった。一方、TPACでの発光性、発光の寿命性、保存安定性はそれぞれ、2500cd/m²、280Hr、560Hrであった。

【0024】このことから本発明によるベンジジン2量体化合物(21)~(30)は、発光寿命、保存安定性に優れていることが分かった。

【0025】(素子実施例2)

素子実施例1と同様の方法で正孔輸送材としてベンジジン2量体化合物(23) ($R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H, R_4 = H, R_5 = H, X = (C)$)、電子輸送材として精製したトリアゾールを使用したEL素子を作製し、その特性を評価した。なお、この場合はトリアゾールの正孔ブロッキング性が高いために正孔輸送材からの青色発光が確認された。発光特性は200cd/m²、発光の寿命は300Hr、保存安定性は2700Hrであった。比較のために正孔輸送材として(化3:略称TPD)を用いて同じ条件でEL素子を作製しその特性を調べた。TPDでの発光特性、発光の寿命特性、保存安定性は、それぞれ100cd/m²、110Hr、410Hrであった。このことから本発明によるベンジジン2量体化合物(23)は発光寿命、保存安定性に優れていることが分かった。

【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明は、正孔輸送層の材料として、ベンジジン2量体を用いたことを特徴とする電界発光素子であり、本発明の材料を用いることにより、従来の有機電界発光素子の最も大きな問題点であった発光安定性および保存安定性を格段に改良した電界発光素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電界発光素子の構成を示す部分断面拡大斜視図

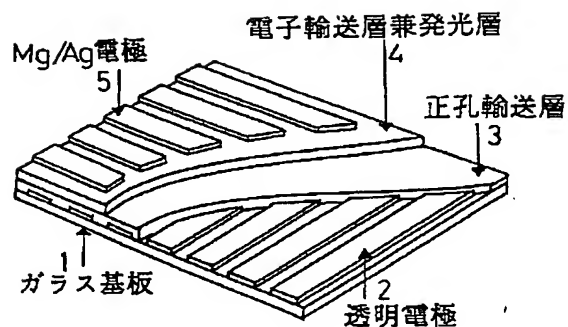
【図2】本発明の一実施例における正孔輸送層としてベンジジン2量体化合物を用いた電界発光素子の特性を示す一覧図

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 電子輸送層兼発光層
- 5 Mg/Ag電極

(7)

【図1】



【図2】

化合物No	発光特性 (cd/m ²)	発光寿命 (hr)	保存安定性 (hr)
21	5400	750	3900
22	2800	490	2200
23	2700	550	2000
24	3000	450	2400
25	2000	520	1800
26	1900	750	1200
27	2700	490	3900
28	2800	480	2200
29	2300	410	2100
30	3300	580	2200

フロントページの続き

- (72) 発明者 村 上 睦 明
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番
1号 松下技研株式会社内
- (72) 発明者 南 部 太 郎
神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番
1号 松下技研株式会社内
- (72) 発明者 富 山 裕 光
茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷
化学工業株式会社 筑波研究所内
- (72) 発明者 押 野 雅 彦
茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷
化学工業株式会社 筑波研究所内

- (56) 参考文献 特開 昭63-113467 (JP, A)
特開 昭63-223651 (JP, A)
特開 平3-5444 (JP, A)
特開 平5-239455 (JP, A)
特開 平7-324059 (JP, A)
特開 平5-299174 (JP, A)
米国特許4265990 (US, A)
国際公開95/9147 (WO, A1)
「有機EL素子開発戦略」サイエンス
フォーラム社, (1992), pp. 73-
74, 98-99, 119
Appl. Phys. Lett., V
ol. 66, No. 20, 15 May
1995, pp. 2679-2681

- (58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)
H05B 33/00 - 33/28
CA (STN)
REGISTRY (STN)